

Aus sehr verdünnten Lösungen erhielt *Kiliani* sowohl bei schwachen als auch bei starken Strömen das niedergeschlagene Zink stets als Schwamm, verknüpft mit lebhafter Wasserstoffentwicklung. Ausserdem schied sich bei geringen Stromdichten auch *Zinkoxyd* ab.

Ueber denselben Gegenstand, der für die Gewinnung von Zink auf elektrolytischem Wege von allergrösster Wichtigkeit ist, liegen auch Versuche von *Nahnsen* vor (*Berg- und Hüttenmänn. Zeitung*, 1891 S. 393). *Nahnsen* führte mit einer neutralen Zinksulfatlösung folgende drei Versuche aus:

1) Die Zinksulfatlösung wurde durch einen Strom von sehr geringer Dichte ( $6,64 \text{ Amp./qm}$ ) zersetzt. Hierbei wurde lebhaft Wasserstoffentwicklung beobachtet; der Zinkniederschlag war stark schwammig.

2) Die Zinksulfatlösung wurde durch einen Strom von  $159,4 \text{ Amp./qm}$  zersetzt. Hierbei fand keine Gasentwicklung statt; das niedergeschlagene Zink war weiss und fest.

3) Zu der neutralen Zinksulfatlösung wurde etwas concentrirte Schwefelsäure gefügt und sodann ein Strom von  $159,4 \text{ Amp./qm}$  durch die Lösung geschickt. An der Kathode fand neben der Zinkabscheidung eine Entwicklung von Wasserstoff statt; trotzdem war jedoch das gewonnene Zink ebenso fest und weiss, wie beim zweiten Versuche.

*Nahnsen* kommt auf Grund dieser Thatsachen zu dem Schluss, dass eine Ausscheidung von Wasserstoff an der Kathode an und für sich, d. h. wenn die Wasserstoffentwicklung eine primäre ist, auf die Beschaffenheit des Zinkniederschlages von keinem nachtheiligen Einfluss ist. Die Wasserstoffentwicklung während des ersten Versuches ist aber keine primäre, d. h. direct durch den elektrischen Strom verursacht, sondern eine secundäre. Das ausgeschiedene Zink oxydirt sich nämlich zum Theil bei der geringen Stromdichte von  $6,64 \text{ Amp./qm}$  im Augenblick seiner Ausscheidung durch den Sauerstoff des Elektrolyten, wodurch natürlich eine äquivalente Menge von Wasserstoff ausgeschieden werden muss. Demnach ist der Zinkschwamm gar kein reines Zink, sondern ein Gemisch von Zink und Zinkoxyd. Hiermit würde die Beobachtung von *Kiliani*, der gleichfalls bei geringen Stromdichten Zinkoxyd erhielt, übereinstimmen. Uebrigens spricht für die Ansicht, dass Zinkschwamm Zinkoxyd enthalten soll, die Thatsache, dass er nur sehr schwer einzuschmelzen ist, was ja sehr leicht zu verstehen wäre, wenn er nicht aus reinem Zink, sondern aus diesem und Zinkoxyd, welches bekanntlich für uns unerschmelzbar ist, bestände.

Wie bei den einfachen Zinksalzen in Folge zu geringer Stromdichte oder zu hoher Temperatur der Zinkniederschlag schwammig wird, so tritt nach den Untersuchungen, die *Nahnsen* in neuerer Zeit angestellt hat, derselbe Uebelstand bei Zinksalzlösungen ein, sobald dieselben einen zu grossen Gehalt an fremden Metallen haben. Die Wirkung der letzteren ist von ihrer absoluten Menge, dem Zinkgehalt des Elektrolyten und der Stromdichte abhängig. Bei einem Elektrolyten, der im Liter 100 g Zink enthält, haben  $25 \text{ mg/l}$  Kupfer keinen Einfluss auf den Niederschlag;  $50 \text{ mg/l}$  bewirken eine eben wahrnehmbare Gasentwicklung,  $100 \text{ mg/l}$  neben Gasentwicklung Warzenbildung; bei  $150 \text{ mg/l}$  tritt letztere früher und intensiver ein, bei  $300 \text{ mg/l}$  Schwamm. Bei einem Elektrolyten, der nur  $20 \text{ g/l}$  Zink enthält, treten bereits bei  $10 \text{ mg/l}$  Kupfer einzelne Warzen auf; bei  $25 \text{ mg/l}$  ist ihre Anzahl grösser;

bei  $50 \text{ mg/l}$  Kupfer bedeckt sich die ganze Elektrode mit Warzen, und bei  $125 \text{ mg/l}$  Kupfer wird der ganze Niederschlag schon nach 55 Minuten schwammig. Andere Metalle, wie Cadmium, Silber, Arsen, Antimon, verhalten sich ähnlich. Ein Eisengehalt gibt zwar zu Wasserstoffentwicklung Anlass und verunreinigt durch ausgeschiedenes Oxyd und Oxydul den Elektrolyten und die Bäder, bewirkt aber nicht, dass der Niederschlag schwammig wird. Dies tritt wenigstens noch nicht ein, selbst wenn neben  $20 \text{ g/l}$  Zink  $20 \text{ g/l}$  Eisen als Oxydulsalz oder  $2,5 \text{ g/l}$  Eisen als Oxydsalz vorhanden ist.

Eisen ausgenommen, beeinflussen also die fremden Metalle den Zinkniederschlag so, dass annäherungsweise bei einem Verhältnisse von 10000 : 1 kein Einfluss, bei 2000 : 1 Gasentwicklung, bei 1000 : 1 Warzenbildung und bei 333 : 1 Schwamm auftritt.

Dass Verunreinigungen des Elektrolyten den Zinkniederschlag nachtheilig beeinflussen, ist wohl schon vor *Nahnsen* erkannt worden, und hat man vorgeschlagen, Zink als Blechabfälle oder Granalien vorzulegen, um die fremden Metalle niederzuschlagen. Diese Maassnahmen haben sich indessen in der Praxis als gänzlich unzureichend erwiesen. Das vorgelegte Zink bedeckte sich in kurzer Zeit mit einem schwer löslichen dichten Ueberzug, welcher das darunter befindliche Zink seine fallende Wirkung einbüßen lässt. Auch hat man bei der elektrolytischen Verarbeitung von Rohlaugen diese vor der Fällung mit Kalk mit Zinkstaub behandelt. Allein auch diese Methode liefert nur bei Laugen mit hohem Zinkgehalt zufriedenstellende Resultate. Die fremden Beimengungen sind eben schon in so ausserordentlich geringen Mengen von verderblichem Einfluss, dass die geringste Nachlässigkeit den gesamten Betrieb in empfindlichster Weise zu stören vermag. Bei der eben erwähnten Verarbeitung von Rohlaugen hat man dieselben überdies nur in einem einzigen Bottich mit Zinkstaub behandelt, so dass von einer vollkommenen Ausfällung der fremden Metalle nicht die Rede sein kann. Die Fällung der letzten Spuren derselben erfordert nämlich eine ziemlich beträchtliche Zeit.

Unter diesen Umständen dürfte ein von *Nahnsen* erdichtetes rationelleres Fällungsverfahren (D. R. P. Nr. 64252) für die Fachleute von Werth sein. Hiernach werden die Rohlaugen, verunreinigt wie sie sind, mit Kalk oder ähnlichen Mitteln behandelt, wodurch das Zink und die fremden Metalle als Oxyde oder Hydroxyde gefällt werden. Auf diesen gemischten Niederschlag wird der aus den Bädern kommende saure Elektrolyt einwirken gelassen. Letzterer löst die Oxyde bezieh. Hydroxyde, sich hierbei mehr und mehr neutralisirend, nach und nach auf und passirt sodann eine Anzahl von flachen Bottichen, in denen mittels Rührwerke Zinkstaub beständig aufgerührt wird. Die fremden Metalle werden also nicht schon in den Rohlaugen gefällt, sondern *Nahnsen* lässt sie in den Elektrolyten übergehen und fällt sie erst aus diesem, und zwar nicht in einem Bottich, sondern in einem System von Bottichen, so dass die etwa gelösten fremden Metalle successive mit immer reinerem Zinkstaub in Berührung treten.

Hinter diese Zinkstaubbottiche wird noch ein Absatzbottich eingeschaltet, worin sich die geringe Menge übergerissener suspendirter Theilchen vollkommen absetzt. Die Lauge, welche hierauf in die elektrolytischen Bäder eintritt, ist genügend gereinigt, wenn sie auf Zusatz von